

スズイオンと硫酸イオンを共に含むケイ酸塩ガラス融液のボルタンメトリー

(*滋賀県立大学工学部, **秋田大学工学資源学部, ***日本電気硝子(株))

○小西和明*, 吉田智*, 加藤光夫*, 菅原透**, 松岡純*, 三浦嘉也*, 紀井康志***, 川口正隆***

Voltammetric Study of Tin and Sulfate Ions Co-Doped Silicate Glass Melts

(*University of Shiga Prefecture, **Akita University., ***Nippon Electric Glass Co., Ltd)

○K. Konishi, S. Yoshida, M. Kato, T. Sugawara, J. Matsuoka, Y. Miura, Y. Kii, M. Kawaguchi

e-mail: zn21kkonishi@ec.usp.ac.jp

【緒言】

ガラスの製造プロセスでは、泡の無いガラスを作製することを目的として、多価イオンの酸化還元反応を利用したガラス融液の清澄(脱泡)が行われている。しかし、清澄過程には不明な点が多く、特に複数の清澄剤を混合させたときの清澄作用については研究報告例が少ない。そこで本研究では、清澄剤としてよく用いられる SnO_2 と Na_2SO_4 をケイ酸塩ガラス融液に共添加し、スズと硫黄それぞれの酸化還元比をボルタンメトリーにより決定することで、共添加の影響を評価することを目的としている。

【実験方法】

Table 1 に、本研究で用いたガラス組成を示す。各ガラスには清澄剤として SnO_2 および Na_2SO_4 を外割で 0.25mol% ずつ添加した。SLS(Na16)については 1100~1400°C、その他のガラスについては 1350~1550°C の温度範囲で微分パルスボルタンメトリーによりボルタモグラムを得た。ボルタモグラムのピーク電位から各酸化還元対の半波電位 $E_{1/2}$ を決定し、(1) 式よりガラス融液中の各イオンの酸化還元比 $[\text{Re}]/[\text{Ox}]$ を決定した。なお、全ての測定は酸素雰囲気で行った。

【結果と考察】

Fig.1 に、スズイオンと硫酸イオンを共添加したガラスのボルタモグラムの例を示す。過去の研究[1,2]と、酸化還元ピーク電位の組成依存性から、-0.25V 付近のピークを $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^{\text{IV}}$ 、-0.6V 付近のピークを $\text{S}^{\text{IV}}/\text{S}^{\text{VI}}$ の酸化還元ピークと帰属した。Fig.2 に、Na8 ガラスの $[\text{Sn}^{\text{II}}]/[\text{Sn}^{\text{IV}}]$ 、 $[\text{S}^{\text{IV}}]/[\text{S}^{\text{VI}}]$ の温度依存性を示す。ここで、 $[\text{Sn}^{\text{II}}]$ 、 $[\text{Sn}^{\text{IV}}]$ はそれぞれ2価と4価のスズを含む化学種の濃度を、 $[\text{S}^{\text{IV}}]$ 、 $[\text{S}^{\text{VI}}]$ はそれぞれ4価と6価の硫黄を含む化学種の濃度を示す。Na8 のようにアルカリ含有量が少なく塩基度の低いガラスでは、共添加によりスズの還元体が増大し、硫黄の還元体が減少することが分かった。これは、スズと硫黄の間に相互作用が生じ、 Sn^{2+} イオンを SO_4^{2-} イオンが安定化させるためであると考えられる。

【参考文献】

[1]S. Itoh et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**[2] (2004)110.[2]Y. Kii et al., *Proc. 8th PACRIM*, (2009)121.

Table 1 Batch compositions of samples (mol%).

| Sample | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | Na_2O | SnO_2 | Na_2SO_4 |
|-----------|----------------|-------------------------|--------------|-----------------------|----------------|--------------------------|
| Na30 | 70 | | | 30 | 0.25 | 0.25 |
| SLS(Na16) | 74 | | 10 | 16 | 0.25 | 0.25 |
| Na8 | 72 | 10 | 10 | 8 | 0.25 | 0.25 |

$$E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Re}]}{[\text{Ox}]} \quad (1)$$

R:気体定数 T:絶対温度 n:反応電子数 F:ファラデー定数

[Re]:還元体の濃度 [Ox]:酸化体の濃度

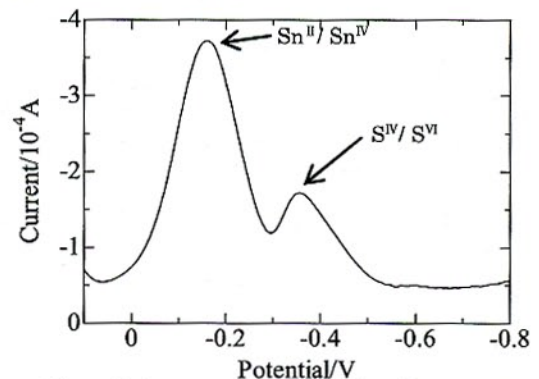
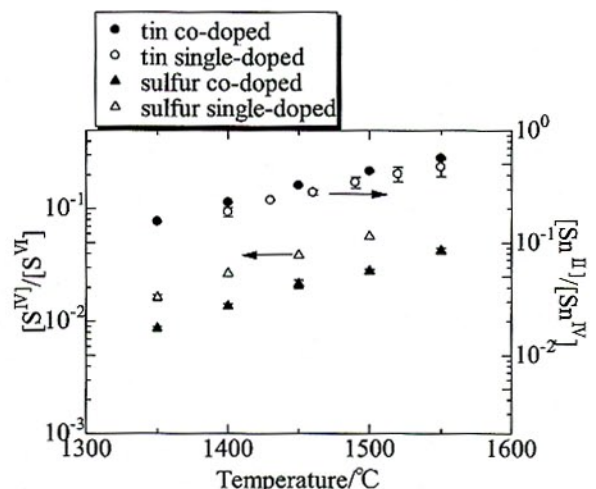


Fig.1 Voltammogram of Na8 melt at 1300 °C.

Fig.2 $[\text{Sn}^{\text{II}}]/[\text{Sn}^{\text{IV}}]$ and $[\text{S}^{\text{IV}}]/[\text{S}^{\text{VI}}]$ in Na8 melt.